

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

УДК 678.643.42.5:667.6:620.18

Д. А. БУСЕЛ, В. Д. КОШЕВАР, В. Г. ШКАДРЕЦОВА, И. П. КАЖУРО

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА
МИКРОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И МОРФОЛОГИИ**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 09.12.2014)

Для определения доступных и эффективных путей регулирования в широких пределах агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем в процессе их производства, хранения и переработки всегда актуальны фундаментальные и прикладные исследования, основанные на введении в дисперсионную среду различных активных добавок как природного, так и синтетического происхождения. Правильный выбор типа добавки и ее концентрации всегда позитивно влияет и на процесс получения дисперсии, и на получение с ее использованием различных продуктов и материалов.

При изучении процессов стабилизации-флокуляции несомненный научный интерес представляет исследование влияния на устойчивость систем размеров, формы и концентрации частиц дисперсной фазы (ДФ).

Широкое внимание в последнее десятилетие в связи с возможностью получения новых микропористых материалов с уникальными функциональными свойствами уделяется исследованиям, направленным на получение водных дисперсий органических веществ, стабилизированных коллоидными частицами [1, 2]. Однако указанный метод стабилизации применяли в основном при диспергировании низкомолекулярных органических соединений.

Цель настоящей работы – исследование влияния стабилизирующих добавок различной природы в виде твердых минеральных микрочастиц и полимерных ассоциатов на агрегативную и седиментационную устойчивость водной дисперсии эпоксидного олигомера.

Экспериментальная часть. Объекты исследования: водные дисперсии эпоксидного олигомера ЭД-22 с высокомолекулярным эмульгатором неиногенного типа и эти же дисперсии с введенными стабилизирующими добавками. В качестве стабилизаторов использовали аэросил-175 (А) (ГОСТ 14922), бентонит (Laviotix P100 «Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.»), полиуретановую реологическую добавку (Tego ViscoPlus 3060 «Evonik Industries AG»). Некоторые характеристики применяемых материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика стабилизирующих агентов

Наименование	Плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм	Форма частиц
Бентонит	1,80	15	Пластинчатая
Аэросил	2,20	0,04	Кубическая
Полиуретановая реологическая добавка	1,01	–	Ассоциативная
Водная дисперсия эпоксидного олигомера ЭД-22	1,17	50	Сферическая

Введение стабилизирующих добавок производили на завершающей стадии изготовления дисперсии. Методика получения дисперсии эпоксидного олигомера была описана ранее [3].

Гранулометрический состав дисперсий определяли на фотоседиментометре ФСХ – 4 (Россия), принцип действия которого основан на законах Стокса и Ламберта–Бэрра (затухание излучения в мутных средах). Программное обеспечение к прибору позволяет производить расчет интегральной и дифференциальной функций распределения масс и числа частиц по размерам, а также ряд статистических характеристик.

Реологические исследования проводили с применением реометра «Physika MCR 101» на воздушных подшипниках (Anton Paar, Австрия) с программным обеспечением «Rheoplus» при использовании реосистемы пластина–пластина (зазор между пластинами составлял 0,05 мм), измерения проводили при температуре $(20 \pm 0,5)$ °С. В отличие от измерительной системы с коаксиальными цилиндрами данное измерительное устройство исключает проскальзывание дисперсии на стенках цилиндров и течение всегда происходит в ламинарном режиме. Были получены зависимости вязкости $\eta = f(D_r)$ где η – эффективная вязкость, Па·с, D_r – скорость деформации, с^{-1} . При этом соблюдали стационарный режим сдвигового деформирования в диапазоне установившихся скоростей сдвига $(0–300) \text{ с}^{-1}$.

Седиментационную устойчивость определяли методом коллективного оседания [4], наблюдая за смещением границы раздела фаз в мерном цилиндре объемом 30 см^3 и построив зависимость относительного объема осадка (Q , %) от времени наблюдения. Микрофотографии систем получали с помощью оптического микроскопа LCD900 (увеличение 1000 крат).

С целью выбора контрольного образца водной дисперсии эпоксиолигомера с наибольшей агрегативной устойчивостью были проведены исследования по влиянию содержания дисперсной фазы на ее гранулометрический состав (табл. 2). Из табл. 2 следует, что при хранении в течение 3 сут в дисперсии с содержанием эпоксидного олигомера 70 мас.% происходит рост содержания фракции капель 1–10% от 43 до 75%, что говорит об ее относительно высокой агрегативной устойчивости. Однако при этом сильно возрастает вязкость системы, поэтому в дальнейших исследованиях использовали дисперсию с концентрацией ДФ равной 55%, которая сочетала приемлемые устойчивость и вязкость.

Таблица 2. Распределение масс частиц эпоксидной дисперсии по размерам в зависимости от концентрации ДФ

Содержание дисперсной фазы, %	Время хранения, сут	Содержание фракции частиц ДФ, %				Вязкость, η_{32} , Па·с
		0,1–10,0 мкм	10,1–40,0 мкм	40,1–100,0 мкм	>100 мкм	
50	0	58,4	36,9	4,7	–	0,02
	3	31,0	14,5	54,6	–	
55	0	30,5	11,1	40,9	17,5	0,21
	3	47,0	21,1	10,2	21,7	
60	0	42,5	14,3	18,3	24,9	0,62
	3	19,3	15,2	11,6	53,9	
65	0	59,3	11,1	18,3	11,3	1,61
	3	25,4	5,0	5,1	64,5	
70	0	42,8	31,8	25,4	–	7,44
	3	74,9	3,5	7,5	14,0	

Введение стабилизирующих агентов оказывает существенное влияние на гранулометрический состав дисперсий, а эффективность этого влияния зависит от вида и концентрации стабилизаторов (табл. 3). Так, из табл. 3 следует, что при хранении дисперсии эпоксидной смолы с введенным аэросилом в течение 30 сут содержание частиц размером 1–10 мкм значительно возрастает. Концентрация крупных частиц (более 100 мкм) при хранении в течение 30 сут увеличивается в 3,6 раза. Дисперсии, стабилизированные аэросилом, имеют меньшее содержание крупной фракции по сравнению с исходной дисперсией в начальный момент измерения, причем концентрация аэросила на содержание крупной фракции не влияет. Этот факт может свидетельствовать о том, что дисперсии стабилизируются микрочастицами аэросила.

Таблица 3. Распределение масс частиц эпоксидной дисперсии по размерам в зависимости от вида и концентрации стабилизатора

Вид и содержание стабилизирующей добавки, мас.%	Время хранения, сут	Содержание фракций частиц ДФ, мас.%			
		0,1–10,0 мкм	10,1–40,0 мкм	40,1–100,0 мкм	>100 мкм
Без добавки	1	30,6	11,0	40,9	17,5
	10	12,4	4,5	18,8	64,3
Аэросил – 0,3	1	26,2	25,6	17,2	31,0
	30	40,8	59,2	–	–
Аэросил – 0,5	1	46,8	7,6	16,5	30,0
	30	82,9	12,2	1,8	3,1
Бентонит – 0,3	1	38,8	6,7	14,5	39,9
	30	36,0	7,0	18,2	38,8
Бентонит – 0,5	1	45,8	47,7	6,5	–
	30	28,7	8,9	8,8	53,6
Полиуретан – 0,3	1	13,1	3,7	11,5	71,7
	30	7,3	2,8	7,5	82,4
Полиуретан – 0,5	1	46,5	6,9	10,1	36,5
	30	20,9	4,7	6,7	67,7

Введение 0,3 мас.% бентонита не оказывает значительного влияния на дисперсный состав в течение 30 сут наблюдений. С повышением его содержания до 0,5 мас.% увеличивается количество мелких частиц, однако с течением времени гранулометрический состав таких дисперсий становится близким к контрольному образцу.

Системы, стабилизированные полиуретановой добавкой, изначально имеют большое содержание крупной фракции, которое увеличивается вдвое с ростом концентрации добавки. Приведенные на рис. 1 кинетические кривые оседания иллюстрируют характер влияния концентрации и природы добавок на седиментационную устойчивость дисперсий смолы.

Из рис. 1 видно, что дисперсии со стабилизаторами аэросилом (кривые 2 и 3) и полиуретаном (кривые 4 и 5) обладают большей седиментационной устойчивостью, чем исходная дисперсия (кривая 1). В первом случае существует корреляция седиментационной устойчивости с фракционным составом, во втором такой корреляции не наблюдается, что может указывать на различные механизмы стабилизации аэросилом и полиуретаном. Введение бентонита в выбранном диапазоне концентраций практически не влияет на седиментационную устойчивость изучаемых дисперсий.

Интересным представлялось установить закономерность влияния стабилизаторов на реологические характеристики дисперсий. Эти данные приведены на рис. 2.

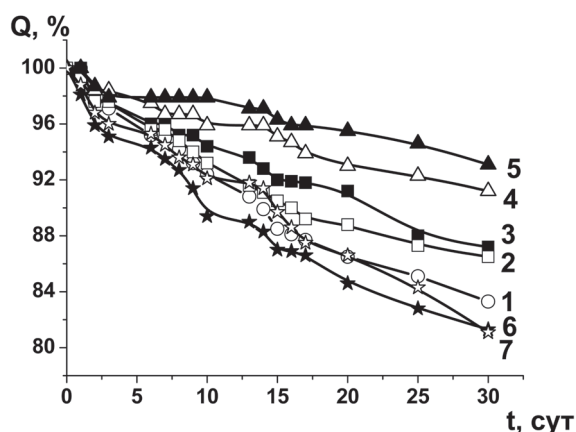


Рис. 1. Кинетические кривые оседания контрольной эпоксидной дисперсии (1) и дисперсий с введенными стабилизаторами, мас.%. аэросил 0,3 (2) и 0,5 (3); полиуретан 0,3 (4) и 0,5 (5) и бентонит 0,3 (6) и 0,5 (7)

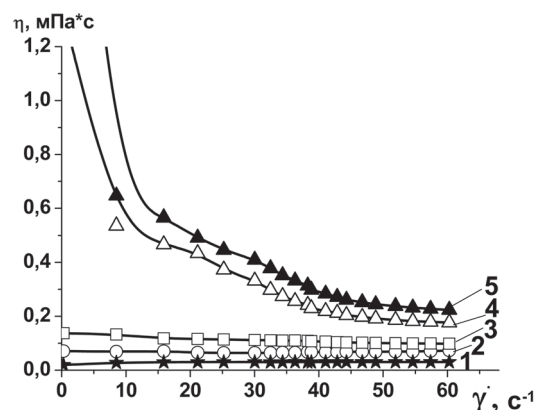


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига дисперсий с различными стабилизаторами, мас.%. бентонита 0,5 (1); контрольная дисперсия (2); аэросила 0,5 (3); полиуретана 0,3 (4) и полиуретана 0,5 (5)

Из рис. 2 следует, что в присутствии бентонита в количестве 0,5 мас.% (кривая 1) вязкость дисперсии инвариантна по отношению к скорости сдвига, что свидетельствует о существенном снижении взаимодействия капель эпоксиолигомера и прочности образующихся структур (течение носит ньютоновский характер).

Введение в дисперсию 0,5 мас.% аэросила (кривая 3) приводит к незначительному увеличению вязкости системы, но ньютоновский характер течения остается неизменным. По всей видимости, коллоидные частицы бентонита и аэросила локализуются вблизи поверхности капель смолы так же как это происходит в эмульсиях низкомолекулярных органических веществ в воде и создают структурно-механический барьер, препятствующий их взаимодействию.

Наоборот, введение полиуретанового стабилизатора существенно изменяет характер течения дисперсий из ньютоновского на вязкопластичный (кривые 4 и 5, рис. 2). Это обусловлено, с одной стороны, взаимодействием макромолекул стабилизатора с каплями дисперсии, с другой – образованием собственной структурной сетки. В образующейся сетке могут удерживаться даже достаточно крупные капли макромолекул ДФ. В данном случае немаловажным фактором, который необходимо учитывать с точки зрения гидродинамики, является также небольшая разность плотностей дисперсионной среды ($\rho_{\text{воды}} = 1,0 \text{ г/см}^3$) и дисперсионной фазы ($\rho_{\text{ЭД22}} = 1,17 \text{ г/см}^3$). Возможное взаимодействие аэросила и полиуретанового стабилизатора с частицами эпоксидного олигомера подтверждается микрофотографиями (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что дисперсия без введенных стабилизаторов (рис. 3, а) представляет собой полидисперсную систему с каплями сферической формы. Обращает на себя внимание наличие на снимке большого количества микрокапель, имеющих в 5–10 раз меньший диаметр, локализованных вблизи поверхности крупных капель. По всей вероятности, наличие микрокапель связано с образованием при диспергировании микродисперсий, которые, как известно, могут оказывать стабилизирующее действие на всю дисперсную систему в целом [5].

Для дисперсии, содержащей аэросил (рис. 3, б), наблюдается заметный рост концентрации капель в единице объема дисперсионной среды и повсеместная островковая адсорбция агрегатов частиц этой минеральной добавки на поверхности как микро-, так и макрокапель с образованием своего рода «барьера», препятствующего их прочному контакту.

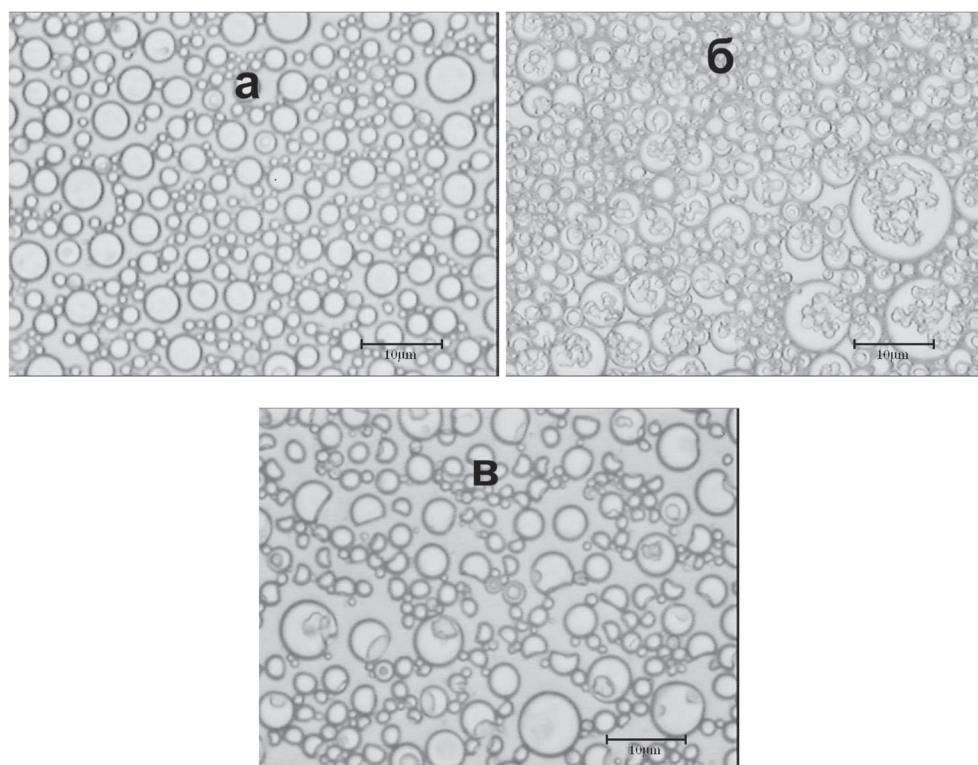


Рис. 3. Микрофотографии дисперсий: без стабилизатора (а), содержащей аэросил (б) и полиуретан (в)

Фотоснимки тонких слоев дисперсий, содержащих полиуретановую стабилизирующую добавку (рис. 3, в), характеризуются увеличением количества крупных капель, образованием межкапельных пустот, своеобразным усечением формы капель независимо от их размера. Наличие всех этих пустот и искажений формы есть не что иное, как «оптический обман». На самом деле эти участки заполнены ассоциатами из макромолекул стабилизатора, имеющего коэффициент преломления близкий к дисперсионной среде и поэтому не создающий контраст на фотоснимке. Если они покрывают часть капель смолы, адсорбируясь на их поверхности, то это создает иллюзию усеченности формы капель.

Таким образом, различия в механизме образования структур в системе «водная эмульсия эпоксидного олигомера – стабилизатор», наблюдаемом для исследуемых систем, связаны с химической природой поверхности капель, частиц микро- и макромолекул полимера, их активностью, наличием заряда и стерическими факторами.

Выводы. Установлено стабилизирующее действие микрочастиц аэросила при образовании дисперсии эпоксидного олигомера ЭД-22 в воде, обусловленное их локализацией на поверхности капель с образованием структурно-механического барьера (структурно-механический фактор устойчивости).

Стабилизирующее действие добавок на основе уретанового полимера обусловлено как наличием стерического фактора, так и формированием полимерной структурной сетки по всему объему дисперсионной среды, удерживающей в ее узлах капли дисперсной фазы (гидродинамический фактор устойчивости).

Отсутствие стабилизирующего действия у микрочастиц бентонита, по всей видимости, связано с их пластинчатой формой, затрудняющей их расположение вблизи поверхности шарообразных капель эпоксидного олигомера.

Литература

1. Нуштаева А. В. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами // Инфра-М.: Научная мысль. 2014.
2. Abend S., Bonnke N., Gutscher U., Lagaly G. // Colloid Polymer Science. 1998. Vol. 276. P. 730.
3. Бусел Д. А., Кошевар В. Д., Шкадратцова В. Г. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 1. С. 40–45.
4. Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Р. Ф. Голда. М.: Химия, 1974. С. 302.
5. Бабак В. Г. // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 8. С. 729–755.

D. A. BUSEL, V. G. SHKADRATSOVA, V. D. KOSHEVAR, I. P. KAZHURO

STABILIZATION OF EPOXY OLIGOMER WATER DISPERSION WITH MICROPARTICLES OF VARIOUS CHEMICAL NATURE AND MORPHOLOGY

Summary

The effect of the various stabilizing agents' chemical nature on the formation of stable aqueous dispersion of the epoxy oligomer has been studied. The mechanisms of stabilizer action in the dispersion during the stable structure formation have been established.